

ПРОБЛЕМА ВЫДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ КОНВЕРСИИ ОКСИДА УГЛЕРОДА НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ИЗБЫТКАХ ВОДЯНОГО ПАРА

Товажнянский Л.Л.¹, Слабун И.А.¹, Лобойко А.Я.¹, Гринь Г.И.¹,
Губарени Е.В.², Маршала В.А.¹, Ноздрачев Н.Н.¹

¹Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина
e-mail: i.a.slabun@gmail.com

²Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

В Украине эксплуатируется 18 агрегатов производства аммиака суммарной установленной мощностью 6,2 млн. т NH₃/год. Его производство в Украине в 2013 г. составило 4,24 млн. т. Сырьем во всех агрегатах является природный газ. Последний для получения азотоводородной смеси подвергается двухступенчатой каталитической конверсии метана (углеводородов) и двухступенчатой (средне- и низкотемпературной) каталитической конверсии оксида углерода.

Учитывая многотоннажность производства аммиака, весьма актуальным является поиск путей снижения энергозатрат на его производство. Такими являются, наряду с другими, снижение избытка водяного пара на стадии конверсии СО по сравнению со стехиометрией реакции



а также переход на альтернативное природному газу сырье: газ паровоздушной газификации угля; феррогаз. Последние два вида сырья содержат повышенное содержание оксида углерода: около 30 и (70-80) % об. соответственно. Кроме меньшей стоимости, по сравнению с природным газом, использование этих видов сырья в производстве аммиака исключает очень энергозатратную стадию конверсии углеводородов.

Снижение избытка водяного пара [соотношения объема пара к объему сухого газа $n = \Pi : \Gamma = (V_{\text{H}_2\text{O}} : V_{\text{с.г.}})$] на стадии конверсии СО, независимо от вида сырья, может быть причиной выделения сажи на поверхности катализаторов средне- или низкотемпературных конверсий СО.

Задачи исследований. Установить области термодинамически возможного сажеобразования на стадии конверсии оксида углерода для составов газов на входе на эту ступень производства аммиака для различной сырьевой базы: природный газ, газ паровоздушной газификации угля; феррогаз. Установить наличие или отсутствия сажеобразования на медьсодержащих низкотемпературных катализаторах конверсии СО промышленного производства марок К-СО и СНК-2, на которых проведены кинетические исследования реакции (1), в т. ч. и при низких соотношениях пара к сухому газу, $n = (0,22 - 0,57) : 1$. Регламентное $n = (0,43 - 0,54) : 1$.

Результаты исследований. Область термодинамически возможного сажеобразования в процессе конверсии СО определяется равновесием совместно протекающих реакций (1) и (2) [из 4-х возможных реакций в этом процессе]



и зависит от конкретного состава газа на входе на данную ступень конверсии СО, а именно, от СО : СО₂ и Н₂О : СО. Чем выше давление и ниже температура процесса, для данного состава газа, тем более вероятно сажеобразование. Уменьшение n способствует вероятности выделения углерода. Промышленные средне- и низкотемпературные конверторы оксида углерода эксплуатируемых агрегатов работают при параметрах термодинамически возможного сажеобразования.

Термической гравиметрией, дифференциальным термическим анализом, термо-программируемым окислением кислородом и термо-программируемой десорбцией СО₂ с образцов свежих и непрерывно отработавших в режиме конверсии (от 27 до 40 часов) катализаторов К-СО и СНК-2 установлено, что на поверхности низкотемпературных катализаторов в процессе конверсии СО при $n \geq 0,22 : 1$ образование сажи не происходит.

Таким образом, для снижения соотношения пара к сухому газу на входе на низкотемпературную ступень конверсии СО (вплоть до $n \geq 0,22 : 1$) нет ограничений с точки зрения сажеобразования на поверхности катализатора.